



JP7179747

Biblio



## POLYPHENYLENE ETHER-BASED RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP7179747  
 Publication date: 1995-07-18  
 Inventor(s): OTOMO TAKASHI; others: 03  
 Applicant(s): NIPPON G I PLAST KK  
 Requested Patent: ☐ JP7179747  
 Application Number: JP19930344688 19931221  
 Priority Number(s):  
 IPC Classification: C08L71/12; C08K5/12; C08L53/02; C08L77/00  
 EC Classification:  
 Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain a resin composition having both excellent impact resistance in a low-temperature range and vibration-deadening properties in a normal- temperature range while maintaining excellent characteristics of a polyphenylene ether (PPE)/polyamide (PA)-based resin composition.

**CONSTITUTION:** This resin composition comprises 100 pts.wt. of the total of (A) 10-80 pts.wt. of a PPE-based resin and (B) 90-20 pts.wt. of a PA-based resin and (C) 5-60 pts.wt. of a mixture of two or more block copolymers which have a block X (styrenic block) and a block Y (conjugated diene block) in which the block X and the block Y are bonded in an X-Y-X form or an X-Y form. The component C comprises partially at least one block copolymer [I] which is a polyisobutylene and/or an isobutylene-butadiene copolymer as a polymer of the conjugated diene, has  $\geq 40\%$  1, 2 bond and 3,4-bond contents and  $\geq 70\%$  remaining unsaturated bond saturated by hydrogenation in the block Y and at least one block copolymer containing  $\geq 25\text{wt.}\%$  of the block X.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179747

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P			
	L Q M			
C 0 8 K 5/12				
C 0 8 L 53/02	L L Z			
77/00	L Q S			

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-344688	(71) 出願人	390000103 日本ジーイープラスチック株式会社 東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月21日	(72) 発明者	大友 尚 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイープラスチック株式会社内
		(72) 発明者	石田 博巳 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイープラスチック株式会社内
		(72) 発明者	久保 浩 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイープラスチック株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松井 光夫 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 ポリフェニレンエーテル (P P E) / ポリアミド (P A) 系樹脂組成物の優れた特性を維持しつつ、低温領域での優れた耐衝撃性および常温領域での制振性を兼ね備えた樹脂組成物を提供する。

【構成】 P P E 系樹脂 10 ~ 80 重量部、および (B) P A 系樹脂 90 ~ 20 重量部を含み、かつ (A) および (B) の合計 100 重量部に対して、(C) ブロック X (スチレン系ブロック) およびブロック Y (共役ジエン系ブロック) を有し、該ブロック X およびブロック Y が、X-Y-X 型または X-Y 型の結合形態で結合しているブロック共重合体の 2 種以上の混合物を 5 ~ 60 重量部含む樹脂組成物。ここで (C) は、その一部分に、ブロック Y において、共役ジエンの重合体がポリイソプレンおよび/またはイソプレン-ブタジエン共重合体であり、1,2 結合および 3,4 結合の含有量が 40 % 以上であり、かつ残留する不飽和結合の 70 % 以上が水素添加により飽和されているところのブロック共重合体 [I] を含み、かつブロック X が 25 重量 % 以上の割合で含有されるブロック共重合体を少なくとも 1 つ含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂10～80重量部、および(B) ポリアミド系樹脂90～20重量部を含み、かつ(A) および(B) の合計100重量部に対して、(C) ビニル芳香族化合物の重合体から成るブロックXおよび少なくとも1種の共役ジエンの重合体から成るブロックYを有し、該ブロックXおよびブロックYが、X-Y-X型またはX-Y型の結合形態で結合しているブロック共重合体2種以上の混合物であって、(1) 該ブロック共重合体混合物の全部ではなく

一部分として、  
ブロックYにおいて、共役ジエンの重合体がポリイソブレンおよび/またはイソブレン-ブタジエン共重合体であり、1,2結合および3,4結合の含有量が40%以上であり、かつ残留する不飽和結合の70%以上が水素添加により飽和されているところのブロック共重合体[I]が含まれ、かつ(2) 該ブロック共重合体混合物における少なくともいずれか1のブロック共重合体においてブロックXが25重量%以上の割合で含有されるところのブロック共重合体混合物を5～60重量部含むことを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項2】 成分(C) ブロック共重合体混合物において、ブロック共重合体[I] が、該ブロック共重合体混合物の30～80重量%の割合で含まれる請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 成分(C) ブロック共重合体混合物が、ブロック共重合体[I] と共に、部分水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体、部分水添スチレン-イソブレンブロック共重合体、水添スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体および水添スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体から選択されるブロック共重合体を含む請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 ポリアミド系樹脂が連続相をなし、該ポリアミド系樹脂相中に、ポリフェニレンエーテル系樹脂が粒状分散されており、かつ該ポリフェニレンエーテル系樹脂相中に、(C) ブロック共重合体混合物が安定分散した相状態を示す請求項1～3のいずれか1項記載の樹脂組成物。

【請求項5】 さらに、(A) および(B) の相溶化のために、(D) 相溶化剤を、(A) および(B) の合計100重量部に対して10重量部以下の量で含む請求項1～4のいずれか1項記載の樹脂組成物。

【請求項6】 相溶化剤が、不飽和カルボン酸およびその誘導体ならびに飽和脂肪族ポリカルボン酸およびその誘導体から選ばれる請求項5記載の樹脂組成物。

【請求項7】 相溶化剤が飽和脂肪族ポリカルボン酸であり、クエン酸、リンゴ酸およびアガリシン酸から選ばれる請求項6記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリフェニレンエーテル（以下、PPEと称することがある）系樹脂およびポリアミド（以下、PAと称することがある）系樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術およびその課題】 PPEとPAとを含む樹脂組成物およびこれにエラストマーを含有してなる組成物は、優れた機械的性質、耐熱性、成形加工性、耐油・耐薬品性を有するため、自動車部品、電気・電子部品、機械部品等に広く使用されている。なかでも、エラストマーを含むPPE/PA系組成物は、優れた耐衝撃性を発現できることから、自動車の内・外装部材に好適に使用されている。

【0003】ところが、昨今の高級車指向に伴い、これら自動車部材から発生する振動音や摩擦音などが騒音として問題視されるようになってきており、静粛性も商品としての重要な性能の一つとして数えられるようになっている。ファクシミリやプリンター等の電子機器、冷蔵庫、洗濯機、掃除機などの電気製品においてもこれらが発生する振動に由来する騒音の低減が重要な課題となっている。

【0004】PPE/PA系樹脂組成物に限らず、一般にプラスチック材料は制振性という点からみれば、金属材料よりは有利な材料ではあるが、上述のように、各種部材の実使用温度域特に常温付近での制振性能はまだ満足すべきものではなかった。プラスチック材料に制振性を付与する方法として、熱可塑性樹脂に1,2結合および3,4結合の含有量を多くした水素添加スチレン-イソブレン系ブロック共重合体をブレンドする方法が提案され（特開平2-300250号公報、特開平3-45646号公報）、常温領域での制振性能は一応改善されているものの、このようなブロック共重合体では耐衝撃性、特に低温領域での耐衝撃性が不十分であった。

【0005】特開平5-70699号公報では、この低温耐衝撃性を改善すべく、ガラス転移温度を-40～0℃の範囲に調整したスチレン-イソブレン系ブロック共重合体を熱可塑性樹脂にブレンドする方法を開示する。しかしながら、この方法では、室温付近での制振性能の低下が避けられず、また低温耐衝撃性改善効果が認められるのもせいぜい-20℃程度までであるので、十分な低温耐衝撃性付与にはつながらなかった。

【0006】そこで本発明は、PPE/PA系樹脂組成物の優れた特性を損なうことなく、低温における耐衝撃性に優れ、かつ実使用温度域、特に常温領域での制振特性に優れたPPE/PA系樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、PPE/PA系樹脂組成物に、特定のブロック共重合体混合物を

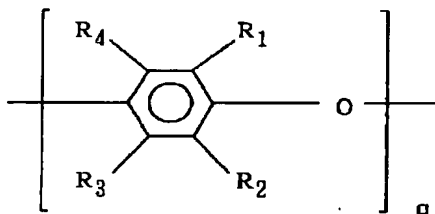
配合すると、目的とする樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0008】すなわち本発明の樹脂組成物は、(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂10～80重量部、および (B) ポリアミド系樹脂90～20重量部を含み、かつ (A) および (B) の合計100重量部に対して、 (C) ビニル芳香族化合物の重合体から成るブロックX および少なくとも1種の共役ジエンの重合体から成るブロックYを有し、該ブロックXおよびブロックYが、X-Y-X型またはX-Y型の結合形態で結合しているブロック共重合体2種以上の混合物であって、(1) 該ブロック共重合体混合物の全部ではなく一部分として、ブロックYにおいて、共役ジエンの重合体がポリイソブレン および/またはイソブレン-ブタジエン共重合体であり、1,2結合および3,4結合の含有量が40%以上であり、かつ残留する不飽和結合の70%以上が水素添加により飽和されているところのブロック共重合体[I]が含まれ、かつ(2) 該ブロック共重合体混合物における少なくともいずれか1のブロック共重合体においてブロックXが25重量%以上の割合で含有されるところのブロック共重合体混合物を5～60重量部含むことを特徴とする。

【0009】まず、本発明においては、PPE系樹脂は公知のものが使用できる。PPE系樹脂とは、例えば一般式(化1)：

【0010】

【化1】



(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基およびハロゲン原子とフェニル環との間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロアルキル基またはハロアルコキシ基で第3級α-炭素を含まないものから選ばれた一価置換基を表し、qは重合度を表わす整数である)で示される重合体の総称であって、上記一般式で示される重合体の一種単独であっても、二種以上が組合わされた共重合体であってもよい。好ましい具体例ではR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が炭素原子数1～4のアルキル基であり、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>が水素原子もしくは炭素原子数1～4のアルキル基である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、などが挙げられる。またPPE共重合体としては上記ポリフェニレンエーテル繰返し単位中にアルキル三置換フェノール例えば2,3,6-トリメチルフェノールを一部含有する共重合体を挙げるができる。またこれらのPPEに、スチレン系化合物がグラフトした共重合体であってもよい。スチレン系化合物グラフト化ポリフェニレンエーテルとしては上記PPEにスチレン系化合物として、例えばスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレンなどをグラフト重合して得られる共重合体である。

【0011】本発明においては、PPEとPAとの相溶化を促進するために、PPEの末端が、アミノ基と反応可能な基、例えばエポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基等によって変性されているPPEを、上記したPPEの一部または全部と置き換えて使用することができる。PPEの末端基の、エポキシ化、カルボキシル化、または酸無水物化は公知の方法によって行うことができる。

【0012】末端基のエポキシ化については、例えば特開昭63-125525号公報に記載されている。末端エポキシ化PPEは、PPEとエポキシ基をもつ物質とを加熱下に接触させることによって得ることができる。エポキシ基を有する化合物としては、片末端がハロゲン基であるエポキシ化合物かまたは両末端がエポキシ基であるエポキシ化合物が好ましい。具体的には、好ましい片末端エポキシ化物にはエピクロロヒドリン、2-メチルエピクロロヒドリン等があり、好ましい両末端エポキシ化物には2,2-ビス(4-グリシジルフェニルエーテル)プロパン、エポキシ樹脂等がある。PPE同志のブロック化を抑制する点より、片末端エポキシ化物が特に好ましい。

【0013】末端基のカルボキシル化および酸無水物化については、例えば特表昭62-500456号公報に記載されている。末端カルボキシル化または酸無水物化PPEは、カルボキシル基または酸無水物基をもつ酸クロライド、例えばトリメリット酸無水物クロライドとPPEとを反応させることによって得られる。

【0014】上記の末端基変性PPEは、PPEのすべての末端基が変性されたものでなくともよく、未変性の末端基を、例えば成分(A)のPPE総量に対して70重量%以下の量含むものが好ましい。

【0015】また、成分(A)には任意的にPPEと共にスチレン系樹脂を含むこともできる。本発明のために好ましいスチレン系樹脂としては、ホモポリスチレンおよびゴム強化ポリスチレン(HIPS)である。スチレン系樹脂は、好ましくはPPE系樹脂10～100重量部に対して90～0重量部含まれる。

【0016】次に、本発明で使用する(B)ポリアミド系樹脂は、ポリマー主鎖にアミド結合(-CO-NH-

ー)を有するものであって、その代表的なものとしては、4-ナイロン、6-ナイロン、6,6-ナイロン、12-ナイロン、6,10-ナイロン、6,6Tナイロン(ε-カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸)、6,6T-ナイロン(ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸/テレフタル酸)、6T,6I-ナイロン(ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸/イソフタル酸)、テレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンからのポリアミド、アジピン酸とメタキシレレンジアミンからのポリアミド、アジピン酸とアゼライン酸および2,2-ビス(p-アミノシクロヘキシル)-プロパンからのポリアミド、テレフタル酸と4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンからのポリアミドおよびこれらの共重合ナイロンが挙げられる。この中で、6-ナイロン、6,6-ナイロン、6-6,6共重合ナイロンが好ましい。

【0017】上記した(A)と(B)は、(A)10~80重量部に対して(B)を90~20重量部、好ましくは(A)20~70重量部に対して(B)を80~30重量部配合する。(A)が10重量部未満では耐熱性が低下し、また(B)が20重量部未満では加工性が劣る。

【0018】本発明の樹脂組成物は、さらに(C)ブロック共重合体混合物を含む。成分(C)は2種以上のブロック共重合体混合物である。ここで、各ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物の重合体から成るブロックXおよび少なくとも1種の共役ジエンの重合体から成るブロックYを有し、該ブロックXおよびブロックYが、X-Y-X型またはX-Y型の結合形態で結合している(X-Y-X型においては2つのXは同じでも異なってもよい)。

【0019】各ブロック共重合体におけるブロックXについて述べる。ビニル芳香族化合物としては、芳香族部が単環でも多環でもよく、例えばスチレン、α-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン等が挙げられる。ブロックXとして、これらのホモポリマーもしくはコポリマーが使用でき、好ましくはポリスチレンである。また、ブロックXの数平均分子量は、小さすぎると組成物の性能が低下するおそれがあり、また大きすぎると融粘度が高くなり過ぎる傾向にあるので、2,500~40,000の範囲にあるのが好ましい。

【0020】各ブロック共重合体におけるブロックYの数平均分子量は、小さすぎると弾性的性質を損ないやすく、また大きすぎると流動性が悪くなる傾向にあるので、10,000~200,000の範囲のものが好ましい。

【0021】また、各ブロック共重合体の数平均分子量は、小さすぎるとブロック共重合体自体の破断時の強度、伸度等の機械的性質が低下し、組成物とした場合に

その強度を低下させ、また大きすぎると加工性が悪くなり、十分な性能を有する組成物が得られないので、31,000~300,000の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは80,000~250,000の範囲である。

【0022】本発明においては、(C)ブロック共重合体混合物は、次の特定のブロック共重合体[I]を含むことが必要である。ブロック共重合体[I]は、上記したブロックXと共に、特定のブロックYを有するブロック共重合体であって、このブロックYにおいては、共役ジエンの重合体は、ポリイソブレンおよび/またはイソブレン-ブタジエン共重合体であることが必要である。イソブレン-ブタジエン共重合体を使用する場合には、イソブレンの割合が40重量%以上であると、0℃以上で制振性能を発揮できるので好ましい。その場合、ランダム、ブロックまたはテーパーのいずれの共重合体であってもよい。次に、ブロックYの重合体においては、1,2結合および3,4結合の含有量が40%以上であることが必要である。1,2結合および3,4結合の含有量をこのように特定することにより、実用的な温度域での制振性能を高めることができる。なお、1,2結合および3,4結合の含有量は、核磁気共鳴(NMR)スペクトルによって定量することができる。

【0023】ブロック共重合体[I]のブロックYにおける残留する不飽和結合の70%以上、好ましくは80%以上が水素添加により飽和されている。水添率が70%未満では耐熱性、耐候性の悪化を招くばかりか、加熱溶解時の熱安定性が悪いため、PPE/PA系樹脂組成物とブレンドすると容易に熱劣化を生じ、変質してしまう。

【0024】成分(C)においては、上記したブロック共重合体[I]を1種または2種以上含むことができる。

【0025】このようなブロック共重合体[I]自体は公知であり、市販されていて容易に入手できる。例えばクラレ(株)製のHYBRAR-HVS-3(水素添加ポリスチレン-イソブレンブロック共重合体)等が知られている。

【0026】上記したブロック共重合体の製造方法としては種々の方法が知られており(例えば特開平2-102212号公報等)、例えば(イ)アルキルリチウム化合物を開始剤として、ビニル芳香族化合物、イソブレンまたはこれとブタジエンを逐次重合させる方法、(ロ)ビニル芳香族化合物、次いでイソブレンまたはこれとブタジエンを重合し、これをカップリング剤によりカップリングする方法、あるいは(ハ)ジリチウム化合物を開始剤として、イソブレンまたはこれとブタジエンを、次いでビニル芳香族化合物を逐次重合させる方法等が挙げられる。得られたブロック共重合体は、公知の方法により水添される。

【0027】(C)ブロック共重合体混合物において、前述したブロック共重合体[I]は混合物の30~80重

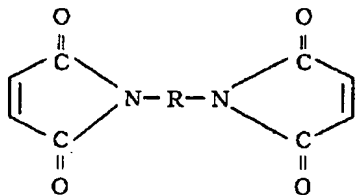
量%の割合で含まれるのが好ましく、より好ましくは35～70重量%の割合である。ブロック共重合体[I]の割合が30重量%より少ないと常温域での制振性能が不十分となり、逆に80重量%を超えると低温域での耐衝撃性が不十分となる。

【0028】次に、成分(C)ブロック共重合体混合物においては、上記したブロック共重合体[I]以外にさらに別のブロック共重合体が含まれることが必要である。そのようなブロック共重合体は、上記したブロック共重合体[I]に該当しないブロック共重合体であり、例えば次のようなブロック共重合体である。すなわち、上記したブロックXと共に、共役ジエンの重合体から成るブロックYを有するブロック共重合体であって、そのような共役ジエンの重合体としては、例えばイソプレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、ペンタジエン等の単独重合体またはこれらの共重合体が挙げられる。イソプレンの単独重合体またはイソプレン-ブタジエンの共重合体を使用する場合には、1,2結合および3,4結合の含有量が40%未満のものを使用する。また、ブロックYにおける残留不飽和結合の水素添加による飽和は特に必要ではないが、溶融熱安定性の観点から、その少なくとも一部が水素添加されるのが好ましい。具体的には、部分水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体、部分水添スチレン-イソプレンブロック共重合体、水添スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)(すなわちスチレン-イソプレン-スチレン(SIS))、水添スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)等が挙げられ、好ましくは飽和のSEPS(SIS)、SEBSである。

【0029】成分(C)は、上記のブロック共重合体を1種または2種以上含むことができる。

【0030】このようなブロック共重合体自体は公知であり、市販されていて容易に入手できる。例えば、クラレ(株)製のSepton 2006(SEPS)、Septon 1001(SEP)、シェルケミカル社製のKRATON G 1650, 1651(SEBS)、CARIFLEX TR1101(SEP)等が知られている。

【0031】成分(C)ブロック共重合体混合物においては、少なくともいずれか1のブロック共重合体において、



(但し、Rは脂肪族、芳香族基を示す。)などで示される構造を有するもの、無水メチルナジック酸、無水ジクロロマレイン酸、マレイン酸アミド、大豆油、桐油、ヒマシ油、アマニ油、麻実油、綿実油、ゴマ油、菜種

\*て、ブロックXが25重量%以上80重量%未満、好ましくは30重量%以上70重量%以下の割合で含有される。ブロックXの割合が25重量%未満であると、成分(C)のPPEとの相溶性が悪くなるため、PPE/PA系樹脂組成物にこのブロック共重合体をブレンドしたときに、PA連続相中におけるPPE/ブロック共重合体分散粒径が肥大化したり、ブロック共重合体がPPE相中に入りきれなくなったりして、耐衝撃性、機械的強度、伸びなどの低下や成形体に層状剥離(デラミネーション)などを引き起こす。またブロックXの割合が多すぎると、常温域での制振性能および低温域での耐衝撃性の両方のバランスがとれなくなる。

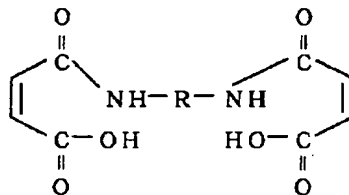
【0032】(C)ブロック共重合体混合物は、(A)および(B)の合計100重量部に対して5～60重量部、好ましくは10～50重量部の範囲で配合される。成分(C)の量がこれより少ないと得られる組成物の低温耐衝撃性および制振性能が不十分となり、また多すぎると組成物が柔軟化し、機械的強度、耐熱性が損なわれ、PPE/PA系樹脂組成物本来の使用目的にそぐわなくなる。

【0033】本発明の樹脂組成物においてはまた、PPEとPAとの相溶化を促進するために、さらに、両者の相溶化剤(D)を添加することができる。相溶化剤は、(A)および(B)の合計100重量部に対して10重量部以下の量で配合することができる。そのような相溶化剤としては、例えば特開昭56-26913号公報に記載されている不飽和カルボン酸およびその誘導体ならびに特表昭61-502195号公報に記載されている飽和脂肪族ポリカルボン酸およびその誘導体を使用することができる。

【0034】上記の不飽和カルボン酸およびその誘導体とは、分子内に(イ)炭素-炭素二重結合または三重結合、および(ロ)カルボン酸基、酸無水物基、酸アミド基、イミド基、カルボン酸エステル基、またはエポキシ基を含む化合物である。そのような化合物としては、例えば無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、無水マレイン酸とジアミンとの反応物、例えば次式(化2)：

【0035】

【化2】



油、落花生油、桐油、オリーブ油、ヤシ油、イワシ油等の天然油脂類、エポキシ化大豆油等のエポキシ化天然油脂類、アクリル酸、ブテン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ペンテン酸、アングリカ酸、チプリ

ン酸、2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、 $\beta$ -メチルクロトン酸、4-ペンテン酸、2-ヘキセン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ペンテン酸、 $\alpha$ -エチルクロトン酸、2,2-ジメチル-3-ブテン酸、2-ヘプテン酸、2-オクテン酸、4-デセン酸、9-ウンデセン酸、10-ウンデセン酸、4-ドデセン酸、5-ドデセン酸、4-テトラデセン酸、9-テトラデセン酸、9-ヘキサデセン酸、2-オクタデセン酸、9-オクタデセン酸、アイコセン酸、ドコセン酸、エルカ酸、テトラコセン酸、マイコリベン酸、2,4-ペンタジエン酸、2,4-ヘキサジエン酸、ジアリル酢酸、ゲラニウム酸、2,4-デカジエン酸、2,4-ドデカジエン酸、9,12-ヘキサデカジエン酸、9,12-オクタデカジエン酸、ヘキサデカトリエン酸、リノール酸、リノレン酸、オクタデカトリエン酸、アイコサジエン酸、アイコサトリエン酸、アイコサテトラエン酸、リシノール酸、エリオステアリン酸、オレイン酸、アイコサペンタエン酸、エルシン酸、ドコサジエン酸、ドコサトリエン酸、ドコサテトラエン酸、ドコサペンタエン酸、テトラコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘキサコジエン酸、オクタコセン酸、トラアコンテン酸などの不飽和カルボン酸、あるいはこれら不飽和カルボン酸のエステル、酸アミド、無水物、あるいはブタジエン、イソプレンなどの低重合体（たとえば平均分子量が500から10000ぐらいのもの）あるいは高分子重合体（たとえば平均分子量が10000以上のもの）に無水マレイン酸、フェノール類を付加したもの、あるいはカルボン酸基、エポキシ基などを導入したものなどが挙げられる。

【0036】また、上記の飽和脂肪族ポリカルボン酸およびその誘導体とは、次式：

【0037】

【化3】 $(R^1O)_m \cdot R^* (COOR^{11})_n \cdot (CONR^{111}R^{112})_s$

で示される化合物をいう。ここで、

$R^*$ ：炭素原子数2~20、好ましくは2~10の直鎖または分枝飽和脂肪族炭化水素基、

$R^1$ ：水素原子またはアルキル基、アリール基、アシル基もしくはカルボニルジオキシ基（ここで、炭素原子数は1~10、好ましくは1~6、さらに好ましくは1~4）であり、特に好ましくは水素原子、

$R^{11}$ ：水素原子またはアルキル基もしくはアリール基（ここで、炭素原子数は1~20、好ましくは1~10）、

$R^{111}$  および  $R^{112}$ ：水素原子またはアルキル基もしくはアリール基（ここで、炭素原子数は1~10、好ましくは1~6、さらに好ましくは1~4）、

$m=1$ 、 $n+s \geq 2$ 、好ましくは  $n+s=2$  または3、 $n \geq 0$ 、 $s \geq 0$ 、 $(R^1O)_m$  はカルボニル基の $\alpha$ 位または $\beta$ 位に位置し、少なくとも2つのカルボニル基の間に2~6個の炭素原子が存在する。

【0038】飽和脂肪族ポリカルボン酸の誘導体とは、

具体的には飽和脂肪族ポリカルボン酸のエステル化合物、アミド化合物、無水物、水和物および塩等を含む。

【0039】飽和脂肪族ポリカルボン酸の例としては、クエン酸、リンゴ酸、アガリシン酸等が挙げられる。酸エステル化合物としては、クエン酸のアセチルエステル、モノまたはジステアリルエステル等が挙げられる。酸アミド化合物としては、クエン酸のN,N'-ジエチルアミド、N,N'-ジプロピルアミド、N-フェニルアミド、N-ドデシルアミド、N,N'-ジドデシルアミド、リンゴ酸のN-ドデシルアミド等が挙げられる。また、塩としては、カリウム塩、カルシウム塩等が挙げられる。

【0040】上記したような相溶化剤は、単独でもまた2種以上組み合わせ用いても良い。

【0041】また、本発明の樹脂組成物には、その物性を損なわない限りにおいて、その目的に応じて樹脂の混合時、成形時に、慣用の他の添加剤、例えば顔料、染料、補強剤（ガラス繊維、炭素繊維、タルク、マイカ、チタン酸カリウム繊維など）、充填剤（カーボンブラック、シリカ、酸化チタンなど）、耐熱剤、酸化劣化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、難燃剤、流動性改良剤、帯電防止剤等を添加することができる。なかでも、マイカは制振性能を向上させることから好ましく用いられる。

【0042】本発明の樹脂組成物を製造するための方法に特に制限はなく、通常の方法が満足に使用できる。しかしながら一般に熔融混合法が望ましい。少量の溶剤の使用も可能であるが、一般に必要な。装置としては特に押出機、パンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等を例として挙げることができ、これらを回分的または連続的に運転する。成分の混合順は特に限定されない。

【0043】

【作用】本発明の樹脂組成物においては、(B)PA系樹脂が連続相をなし、該PA系樹脂相中に、(A)PPE系樹脂が粒状分散されており、かつ該PPE系樹脂相中に、(C)ブロック共重合体混合物が、ブロックX（ビニル芳香族ブロック）の作用により安定分散した相状態（モルホロジー）を形成する。このようなモルホロジーが形成されることによって、PPE/PA系樹脂組成物の優れた特性が維持されつつ、ブロック共重合体の制振性能および低温耐衝撃性も効率よく発現できるようになる。なお、(C)ブロック共重合体混合物は、同型の共重合体であるため、互いの相溶性はよい。

【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】なお、実施例においては次の化合物を使用した。

成分(A)

PPE…固有粘度（クロロホルム、25℃）0.48 dl/gのポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エ

ーテル

成分 (B)

ポリアミド (PA) … 相対粘度 2.6 (数平均分子量 13,000)、末端アミノ基濃度  $8.1 \times 10^{-5}$  モル/g、末端カルボキシル基濃度  $6.0 \times 10^{-5}$  モル/g、融点  $220^\circ\text{C}$  のナイロン-6

成分 (C)

ブロック共重合体 (1) … スチレン含量 20 重量%、1,2 結合および 3,4 結合の含有量 55%、熔融粘度 58 ポイズ (トルエン 20%、 $30^\circ\text{C}$  で測定)、水添率 95% 以上の、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体 (HYBRAR HVS-3、(株)クラレ製)

ブロック共重合体 (2) … スチレン含量 35 重量%、水素添加スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体 (SEPS、すなわち、1,4 結合構造主体のスチレン-イソプレンブロック共重合体、Septon 2006、(株)クラレ製)

任意成分

相溶化剤…クエン酸

また、実施例および比較例で行った各評価試験は、次のようにして行った。

(1) 衝撃強度

ASTM D256 に準拠し、1/8 インチ厚さノッチ付き試験片を使用して、室温におけるアイゾット衝撃強度を測定した。

【0046】次いで、 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$  ( $t=3\text{mm}$ ) の角板を用いて、高速衝撃試験機 (島津製作所製、高速衝撃試験機 HT-M-1) により、 $-40^\circ\text{C}$ 、 $5\text{m/秒}$  での破壊様態を調べた。延性破壊を D、脆性破壊を B で示した。

(2) 引張特性

ASTM 1 号ダンベル試験片を用いて、ASTM D638 に準拠して、引張強度 (TS) および引張伸び (TE) を測定した。

(3) 曲げ特性

ASTM D790 に準拠し、1/4 インチ厚さ試験片を使用して、曲げ強さ (FS) および曲げ弾性率 (FM) を測定した。

(4) 熱変形温度 (HDT)

ASTM D648 に準拠し、1/4 インチ厚さ試験片を使用して、 $4.6\text{kg/cm}^2$  荷重時の熱変形温度を測定した。

(4) メルトインデックス (MI)

JIS K7210 に準拠して、 $280^\circ\text{C}$ 、 $5\text{kg/cm}^2$  荷重での MI を測定した。

(5) 制振性能

1/8 インチ厚さ試験片を使用して、動的粘弾性測定装置

(レオメトリックス社製、RDA-700) により、粘弾性スペクトルを測定し、 $\tan \delta$  曲線を求めた。 $-40^\circ\text{C}$ 、 $0^\circ\text{C}$  および  $20^\circ\text{C}$  での  $\tan \delta$  の値を求め、制振性能の指標とした。この値が大きいほど制振性が良いことを示す。

(6) 表面外観

$50\text{mm} \times 50\text{mm}$  の成形板の表面外観を目視にて観察した。表面外観良好なものを○、表面外観不良なものを×とした。

10 (7) モルホロジー

1/8 インチ厚さ試験片をクライオマイクロトームを用いて薄片化し、染色処理 (酸化ルテニウム処理) を行った後、透過型電子顕微鏡 (日本電子製、JEM-1200 MII) を用いてモルホロジーを観察した。

【0047】PPE/ブロック共重合体の平均分散粒径が細かい ( $2\mu\text{m}$  以下) ものを相溶性に優れる (○)、平均分散粒径が粗い ( $5\mu\text{m}$  以上) ものを相溶性が悪い (×) と評価した。

実施例

20 PPE 40 重量部、ブロック共重合体 (1) およびブロック共重合体 (2) 各 5 重量部ならびに相溶化剤 1 重量部を均一混合し、減圧バント付き 2 軸押出機を用いて  $300^\circ\text{C}$  の温度で押出して、ペレットを作成した。次いで、これに PA 50 重量部を添加して均一ブレンドし、 $280^\circ\text{C}$  の温度で再度押出して最終的なペレットを得た。このペレットを、シリンダー温度  $280^\circ\text{C}$ 、金型温度  $80^\circ\text{C}$  に設定した射出成形機で成形して試験片を作成し、上記の評価試験を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 1

30 ブロック共重合体 (1) およびブロック共重合体 (2) を各 5 重量部用いる代わりに、ブロック共重合体 (2) のみを 10 重量部使用した以外は実施例と同様にして樹脂組成物のペレットを作成し、射出成形して試験片を得た。これを用いて実施例と同一の試験を行った。結果を表 1 に併記する。

比較例 2

40 ブロック共重合体 (1) およびブロック共重合体 (2) を各 5 重量部用いる代わりに、ブロック共重合体 (1) のみを 10 重量部使用した以外は実施例と同様にして樹脂組成物のペレットを作成し、射出成形して試験片を得た。これを用いて実施例と同一の試験を行った。結果を表 1 に併記する。

【0048】

【表 1】



表 1

	実施例	比較例 1	比較例 2
<b>成分 (重量部)</b>			
PPE	40	40	40
PA	50	50	50
ブロック共重合体(1)	5	-	10
ブロック共重合体(2)	5	10	-
クエン酸	1	1	1
<b>評価試験</b>			
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	56	68	3
破壊様態	D	D	B
引張り強度(kg/cm <sup>2</sup> )	530	620	340
引張り伸び(%)	110	65	20
曲げ強さ(kg/cm <sup>2</sup> )	820	920	540
曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> )	21000	23000	14000
HDT (°C)	189	192	175
MI (g/10分)	40	37	73
成形品外観	○	○	×
モルホロジー	○	○	×
制振性能 tan δ の値			
-40 °C	0.019	0.021	0.010
0 °C	0.030	0.004	0.045
20 °C	0.020	0.005	0.049

【0049】本発明にしたがう実施例の組成物では、モルホロジーをみると、PPE/ブロック共重合体分散相がPA連続相中に細かく粒状分散しており、優れた相溶性が認められ、機械的特性および成形品外観に優れている。また、この組成物では、低温領域での優れた耐衝撃性および常温領域での制振性能が発揮されていることがわかる。

【0050】それに対して、ブロック共重合体(2)のみを使用している比較例1の組成物では、ブロックXの割合が適度(35重量%)であるので、モルホロジーをみるとPPEとの相溶性が良好で組成物全体としての相溶性に優れている。よって耐衝撃性をはじめとする機械的

30 低温領域での制振性能が発揮されていない。

【0051】一方、ブロック共重合体(1)のみを使用している比較例2の組成物では、常温領域での制振性能が発揮される反面、低温領域における耐衝撃性が低下する。特に本比較例ではブロックXの割合が少ない(20重量%)ブロック共重合体のみを使用しているので、全体的に相溶性が悪く、耐衝撃性を含む機械的特性および成形品外観が著しく損なわれている。

【0052】

40 【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、PPE/PA系樹脂組成物の優れた特性を維持しつつ、低温領域での優れた耐衝撃性および常温使用域での制振性を兼ね備えている。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C08L 77/00

// F16F 15/02

識別記号

LQV

庁内整理番号

Q 9138-3J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 蒲谷 英和  
栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイー  
プラスチック株式会社内